

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-313890

(43)Date of publication of application : 14.11.2000

(51)Int.Cl.

C10G 45/08
B01J 27/19
C10G 65/04
C10L 1/08

(21)Application number : 2000-101441

(71)Applicant : AKZO NOBEL NV

(22)Date of filing : 03.04.2000

(72)Inventor : PLANTENGA FRANS LODEWIJK
VAN HOUTERT FRANCISCUS
WILHELMUS
SONNEMANS JOHANNES
WILHELMUS M

(30)Priority

Priority number : 99 99201016
99 127778Priority date : 02.04.1999
05.04.1999Priority country : EP
US

(54) METHOD FOR USE IN REFORMING ULTRADEEP HDS OF HYDROCARBON FEEDSTOCK

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for decreasing the sulfur content in a hydrocarbon feedstock to less than 200 ppm, pref. less than 50 ppm.

SOLUTION: This method comprises a step of providing, to a sulfurizing step, a catalyst comprising a VIb group metallic component, an VIII group metallic component and an org. additive carried on a support, and a step of contacting a feedstock which has a sulfur content of ≤ 500 ppm and 95% of which has a b.p. of $\leq 450^\circ$ C with a sulfurized catalyst at a raised temp. and under a raised pressure, to form a product having a sulfur content of < 200 ppm. The org. additive is pref. at least one type of compd. selected from the group consisting of a compd. having at least two hydroxyl groups and 2-10 carbon atoms and a (poly)ether of the compd.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 02.04.2007

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-313890

(P2000-313890A)

(43) 公開日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 1 0 G 45/08		C 1 0 G 45/08	B
B 0 1 J 27/19		B 0 1 J 27/19	M
C 1 0 G 65/04		C 1 0 G 65/04	
C 1 0 L 1/08		C 1 0 L 1/08	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-101441(P2000-101441)
(22) 出願日 平成12年4月3日 (2000. 4. 3)
(31) 優先権主張番号 99201016. 5
(32) 優先日 平成11年4月2日 (1999. 4. 2)
(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (E P)
(31) 優先権主張番号 60/127778
(32) 優先日 平成11年4月5日 (1999. 4. 5)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390009612
アクソ ノーベル ナムローゼ フェンノ
ートシャップ
AKZO NOBEL N. V.
オランダ国, 6824 ベーエム アンヘム,
フェルベルウェヒ 76
(72) 発明者 フランス ロデウィク プランテンガ
オランダ国, 3818 エルイー アメルスフ
ールト, スタションスブレイン 4
(74) 代理人 100085545
弁理士 松井 光夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素供給原料のウルトラディープHDSを行うための方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 炭化水素供給原料の硫黄含量を、200ppm未満、好ましくは50ppm未満の値まで減少する方法を提供する。

【解決手段】 担体上に第VIB族金属成分、第VIII族金属成分および有機添加剤を含む触媒を硫化段階に供すること、95%が450℃以下の沸点を有しかつ500ppm以下の硫黄含量を有する供給原料を、高められた温度および圧力の条件下で、硫化された触媒と接触させて200 ppm未満の硫黄含量を有する生成物を生じることを含む方法。有機添加剤は好ましくは、少なくとも2個のヒドロキシル基および2～10個の炭素原子を含む化合物ならびにこれらの化合物の(ポリ)エーテルから成る群より選ばれる少なくとも1種の化合物である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭化水素供給原料の硫黄含量を 200ppm 未満の値に減らす方法であって、担体上に第Ⅵ族金属成分、第Ⅷ族金属成分および有機添加剤を含む触媒を硫化段階に供すること、ならびに、450℃以下の95%沸点を有しかつ500ppm以下の硫黄含量を有する供給原料を、高められた温度および圧力の条件下で、上記硫化した触媒と接触させて200ppm未満の硫黄含量を有する生成物を生ずることを含む方法。

【請求項 2】 生成物の硫黄含量が、50 ppm 未満である請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 有機添加剤が、少なくとも 2 個のヒドロキシル基および 2～10 個の炭素原子を含む化合物ならびにこれらの化合物の（ポリ）エーテルから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の化合物である請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】 添加剤が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールおよび、200～600 の分子量を有するポリエチレングリコールから選ばれた少なくとも 1 種の化合物である請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】 添加剤が糖類または多糖類である請求項 3 記載の方法。

【請求項 6】 硫化段階がイン サイトで行われ、硫化した触媒を用いたウルトラディープ HDS に供されるべき供給原料を用いてもよい請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】 0.1 重量%より上の硫黄含量を有する出発供給原料を 200ppm 以下の硫黄含量を有する生成物へ転化するための 2 段階方法であって、担体上に第Ⅵ族金属成分、第Ⅷ族金属成分および有機添加剤を含む第 1 および第 2 の触媒の硫化、450℃以下の95%沸点を有しかつ0.1重量%以上の硫黄含量を有する供給原料を高められた温度および圧力の条件下で第 1 の硫化された触媒と接触させて500ppm未満の硫黄含量を有する生成物を生じること、ならびに、第 1 の触媒からの流出物を、分画または中間相分離を行った後または行わずに、高められた温度および圧力の条件下で第 2 の硫化された触媒と接触させて200 ppm 未満の硫黄含量を有する生成物を生ずることを含む方法。

【請求項 8】 第 1 の触媒が第Ⅵ族金属成分としてモリブデンを、第Ⅷ族金属成分としてコバルトおよび／またはニッケルを含み、第 2 の触媒が、第Ⅵ族金属成分としてモリブデンを、第Ⅷ族金属成分としてニッケルを含む請求項 7 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、炭化水素供給原料 (feedstock) のウルトラディープ (ultra-deep) HDS を

行うための方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料の燃焼から SO₂ 放出を調節し、かつ反末触媒、特に排気処理触媒の性能を最適化するための努力において、燃料、特にディーゼル燃料の硫黄含量に於ける規制は、だんだんと厳しくなっている。欧州では、ディーゼル供給原料は、2000 年現在、硫黄含量 350ppm 未満を有することが要求されるが、2005 年には、硫黄含量は 50ppm 未満にしなければならず、もっと減らすことさえ除外されてはいない。

【0003】 したがって、95%が450℃以下の沸点を有する炭化水素供給原料の硫黄含量を、全液体生成物に対して元素硫黄として重量で計算して 200ppm より下に、好ましくは 100ppm より下に、より好ましくは 50ppm より下にさえ減らすことができる触媒系への増加する要求がある。

【0004】 本明細書においては、ウルトラディープ (ultra-deep) HDS という語は、炭化水素供給原料の硫黄含量を、ASTM D-4294 に従って測定したとき、全液体生成物に対して元素硫黄として重量で計算して 200ppm より下に、好ましくは 100ppm より下に、より好ましくは 50ppm より下の値にさえ減らすことを意味する。第Ⅵ族および第Ⅷ族という表示は、ケミカル アブストラクト サービスズ (Chemical Abstract Services) (CAS システム) による元素の周期律表に対応する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 このウルトラディープ HDS を行うことに関する問題は、なお原料中に存在する硫黄化合物のみが、非常に除去が困難なものであることである。その供給源によって、石油画分は、種々のタイプの硫黄化合物を含むことができる。中間留出画分においては、主な硫黄成分は、ベンゾチオフェンおよびジベンゾチオフェンである。直留材料においては、有意量の他の成分、例えばチオフェン、メルカプタン、サルファイドおよびジサルファイドが存在する。これらのうち、サルファイドおよびジサルファイドが最も反応性であり、次いでチオフェン、ベンゾチオフェンおよびジベンゾチオフェンである。ジベンゾチオフェン群の中では、いくつかの成分が他より反応性である。したがって、硫黄濃度が、例えば約 0.3 重量%の値まで減らされる慣用の HDS においては、サルファイドおよびチオフェンが除去される。例えば 200～500ppm の硫黄濃度にす、深 (deep) HDS においては、ベンゾチオフェンが除去される。そのとき残留する唯一の化合物が、限られた数のアルキル化ベンゾチオフェンであり、4 位または 6 位にアルキルを有するアルキルベンゾチオフェンは特に除去するのが難しい。

【0006】 これらの非常に反応性の硫黄化合物が分解する反応機構は、反応性がより少ない化合物が分解する反応機構とは異なることがまたわかった。このことは、

例えば、HDSのために特に適当であると知られている触媒がウルトラディーブHDSにおいてあまりよく機能しないらしいという事実によって明らかである。例えば、慣用的に、コバルト-モリブデン触媒は、ニッケル-モリブデン触媒よりHDSにおいて活性である。しかしながら、ウルトラディーブHDSについては、ニッケル-モリブデン触媒が、コバルト-モリブデン触媒よりよい結果を示すことがわかった。ティペット(Tippet)らにより、1999年NPRAミーティングにて提出された「ウルトラローサルファーディーゼル：キャタリストアンドプロセスオプションズ(Ultra low sulphur diesel: Catalyst and Process options)」という題の論文が参照される。

【0007】反応機構におけるこの違いの結果は、より低い硫黄含量を有する材料を製造しなければならないことに直面する精製者が、より厳しい条件下で通常の水素化脱硫触媒をまさに適用することができないことを暗示する。それどころか、彼は、ウルトラディーブHDSを行うのに最も有効な水素化処理触媒を特別に選ばなければならないであろう。ウルトラディーブHDSを行うのに必要な反応条件がむしろそれ自体で厳しいので、このことは、ますますそうであり、よりよい触媒の使用はあまり厳しくない反応条件を選ぶことを可能にし、エネルギーの節約およびより長い触媒寿命をもたらす。

【0008】

【課題を解決するための手段】硫化(sulfidation)前に第VIB族金属成分、第VIII族金属成分および有機機添加剤を含む触媒は、炭化水素供給原料の硫黄含量を200ppm未満の値に減らすことに非常に有効であることを我々は見出した。さらに、この触媒は、改善された窒素除去、全芳香族化合物除去および多核芳香族化合物の除去と組合せてウルトラディーブHDSを行うことを可能にする。

【0009】したがって、本発明は、炭化水素供給原料の硫黄含量を200ppm未満の値に減らす方法であって、担体上に第VIB族金属成分、第VIII族金属成分および有機機添加剤を含む触媒を硫化段階に供すること、ならびに、95%が450℃以下の沸点を有しかつ500ppm以下の硫黄含量を有する供給原料を、高められた温度および圧力の条件下で、硫化した触媒と接触させて200ppm未満の硫黄含量を有する生成物を生ずることを含む方法に関する。

【0010】触媒

硫化前に第VIB族金属成分、第VIII族金属成分および有機機添加剤を含む触媒は、当分野でそれ自体公知である。

【0011】例えば、欧州特許出願第0,601,722号は、ガンマアルミナ担体を、第VIB族金属成分、第VIII族金属成分および有機機添加剤を含む含浸溶液で含浸させ、有機機添加剤は、少なくとも2個のヒドロキシ基および2～10個の炭素原子を含む化合物ならびにこれらの化合物の(ポリ)エーテルからなる群より選択される少なくとも1種の化合物である、触媒の製造方法を記載する。国際

特許出願公開第96/41848号は、上記した添加剤を出来上った触媒組成物に組み込むことによって、添加剤含有触媒が製造される方法を記載する。すなわち、水素化金属成分を酸化物形(焼成によってその形にされた)で含む触媒組成物を詳述された添加剤と接触させる。

【0012】特開平04-166,231号公報は、担体を、第VIB族金属成分、第VIII族金属成分および任意的にリン成分を含む含浸溶液で含浸させる、水素化処理触媒を製造する方法を記載する。担体は、200℃より下の温度で乾燥し、ポリオールと接触させ、次いで200℃より下の温度で再び乾燥させる。

【0013】特開平04-166,233号公報は、ポリオールの代わりにアルコキシカルボン酸を使用した以外は上記の特許出願と実質的に同じ方法を記載する。

【0014】特開平06-339,635号公報は、担体を、有機酸、第VIB族および第VIII族水素化金属成分ならびに、好ましくはリン成分を含む含浸溶液で含浸させる方法を記載する。含浸した担体は、200℃より下の温度で乾燥される。乾燥した含浸した担体を、有機酸またはポリオールと接触した後、かくして処理された担体を200℃より下の温度で乾燥する。

【0015】特開平06-210,182号公報は、3～15重量%のボリア(boria)を含むボリア-アルミナ担体を、第VIB族金属成分、第VIII族金属成分およびポリオールを含む含浸溶液で含浸させる触媒の製造方法を記載する。含浸した担体は、110℃の温度で乾燥して、触媒を生じる。アクゾノーベル(Akzo Nobel)の名前で1999年、4月8日に出願した前公開されていない欧州特許出願第9,201,051.2号は、Nおよびカルボニルを含む有機化合物を含有する触媒を記載する。

【0016】原則として、担体上に第VIB族水素化金属、第VIII族水素化金属および有機機添加剤を含む上記の参考文献の任意のものまたはそうでないものに従う任意の方法により製造された任意の触媒が、本発明の方法において使用するのに適当である。第VIB族金属としては、モリブデン、タングステンおよびクロムを挙げることができる。第VIII族金属としては、ニッケル、コバルトおよび鉄を包含する。本発明のウルトラディーブHDSプロセスにおいては、第VIB族金属成分としてモリブデンならびに、第VIII族金属成分としてニッケルおよび/またはコバルトを含む触媒を使用するのが好ましい。第VIII族金属成分としてニッケルを使用するのが特に好ましい。

【0017】触媒は普通、添加剤を含まない触媒の乾燥重量に対して0.1～50重量%の範囲の金属含量を有する。第VIB族金属はしばしば、三酸化物として計算して、5～30重量%、好ましくは15～25重量%の量で存在する。第VIII族金属はしばしば、一酸化物として計算して、それぞれ1～10重量%、好ましくは2～6重量%の量で存在する。所望なら、触媒はまた、他の成分、例え

ばリン、ハロゲンおよびホウ素を含むことができる。特に、 P_2O_5 として計算して1～10重量%の量でのリンの存在が好ましくあり得る。

【0018】触媒担体は、慣用の酸化物、例えばアルミナ、シリカ、シリカ-アルミナ、その中に分散させたシリカ-アルミナを有するアルミナ、シリカでコーティングされたアルミナ、マグネシア、ジルコニア、ボリアおよびチタニア、ならびにこれら酸化物の混合物を含むことができる。概して、アルミナ、シリカ-アルミナ、その中に分散させたシリカ-アルミナを有するアルミナまたはシリカでコーティングされたアルミナを含む担体が好ましい。アルミナまたは、20重量%まで、好ましくは10重量%までのシリカを含むアルミナから本質的に成る担体が特に好ましい。遷移アルミナ、例えばエータ、シータまたはガンマ アルミナを含む担体が、この群の中で好ましく、ガンマアルミナ担体が特に好ましい。

【0019】触媒の細孔容積（水銀の浸透により測定）は、本発明の方法には重要ではなく、一般に0.25～1 ml/gの範囲にある。比表面積もまた本発明の方法には重要ではなく、一般に50～400 m²/g（BET法を用いて測定）の範囲にある。好ましくは触媒は、水銀ポロシメトリー（porosimetry）で測定（接触角130°）したメジアン孔径7～15 nmの範囲を有し、少なくとも60%の全細孔容積がメジアン孔径から2 nmの範囲にある。このデータは、500℃の温度で1時間焼成した後の触媒で測定される。触媒は適当には球または押出物の形状である。適当なタイプの押出物の例は、文献に開示されている（とりわけ、米国特許第4,028,227号明細書参照）。使用するのに非常に適当なものは、円筒形粒子（中空またはそうでないこと）ならびに対称および非対称のポリローブ（polylobed）粒子（2、3または4つの突出部）である。

【0020】硫化前に、本発明の方法において使用されるべき触媒に存在する有機添加剤は、任意の有機添加剤であることができる。好ましくは有機添加剤は、少なくとも2個の酸素原子および2～10個の炭素原子を含む化合物ならびに、これらの化合物から構成される化合物からなる群より選択される。少なくとも2個の酸素含有基、例えばカルボキシル、カルボニルまたはヒドロキシル基および2～10個の炭素原子を含む化合物ならびに、これらの化合物から構成される化合物からなる群より選択される有機化合物が好ましい。適当な化合物の例としては、クエン酸、酒石酸、蔞酸、マロン酸、リンゴ酸、ブタンジオール、ピルブアルデヒド、グリコールアルデヒドおよびアセタルドールを包含する。この時点では、1分子当たり少なくとも2個のヒドロキシル基および2～10個の炭素原子を含む化合物ならびに、これらの化合物の（ポリ）エーテルから成る群より選ばれる添加剤が好ましい。この群の適当な化合物は、脂肪族アルコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロー

ルプロパン等を含む。これらの化合物のエーテルは、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、トリブチレングリコール、テトラエチレングリコール、テトラペンチレングリコールを含む。この範囲は、ポリエチレングリコールのようなポリエーテルを含むことを推定する。この最後の化合物については、200～600の分子量を有するポリエチレングリコールが好ましい。本発明で使用するのに適当な他のエーテルは、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルおよびジエチレングリコールモノブチルエーテルを含む。これらのうちで、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールおよび200～600の分子量を有するポリエチレングリコールが好ましい。

【0021】1分子当たり少なくとも2個のヒドロキシル基および2～10個の炭素原子を含む化合物の別の群は、糖類である。好ましい糖類としては、単糖類、例えばグルコースおよびフラクトースを含む。そのエーテルとしては、2糖類、例えばラクトース、マルトースおよびサッカロースを含む。これらの化合物のポリエーテルとしては多糖類を含む。

【0022】添加剤のさらなる群は、少なくとも1個の共有結合した窒素原子および少なくとも1個のカルボニル基を含む化合物である。例としては、アミノポリカルボン酸、例えばニトリロ-三酢酸およびジエチレントリアミン-五酢酸を含む。この場合、有機化合物は好ましくは少なくとも2個の窒素原子および好ましくは少なくとも2個のカルボニル基を含む。カルボキシル基に少なくとも1個のカルボニル基が存在するのがさらに好ましい。少なくとも1個の窒素原子が、少なくとも2個の炭素原子に共有結合しているのがさらに好ましい。好ましい有機化合物は、式(I)



を満たす化合物であり、ここで、 R_1 、 R_2 、 R_1' および R_2' は独立して、10個までの炭素原子を有する、カルボニル、カルボキシル、エステル、エーテル、アミノもしくはアミドから選択される1以上の基で任意的に置換されている、アルキル、アルケニルおよびアリルから選ばれる。 R_3 は、 $-O-$ または $-NR_4-$ で中断されることができる、10個までの炭素原子を有するアルキレン基である。 R_4 は、 R_1 について上記したのと同じ基から選ばれる。 R_3 アルキレン基は、カルボニル、カルボキシル、エステル、エーテル、アミノもしくはアミドから選択される1以上の基で置換されていることができる。先に述べてきたように、式(I)の有機化合物が少なくと

も 1 個のカルボニル基を含むことが必須である。

【0023】好ましくは、R1、R2、R1' および R2' のうち少なくとも 2 つが、式 $-R5-COOX$ を有し、ここで、R5 は 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキレン基であり、X は水素または他のカチオン、例えばアンモニウム、ナトリウム、カリウム、および/またはリチウムカチオンである。X が多価カチオンであるなら、1 つの X は 2 個以上の $-R5-COO$ 基に付着することができる。そのような化合物の典型的な例は、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸およびジエチレントリアミン五酢酸である。

【0024】添加剤として、単独の化合物または化合物の組合せを使用することが可能である。

【0025】硫化前に触媒に存在する添加剤の量は、特定の状況に依存する。添加剤の適当な量は一般に、触媒に存在する水素化金属 1 モル当たり 0.01 ~ 2.5 モルの添加剤の範囲にあることがわかった。添加される添加剤の量が少なすぎると、本発明の有利な効果が得られない。他方では、例外的に多い量の添加剤の添加は、本発明の効果を向上させない。当業者が、添加剤の溶解性および粘度にまた依存して、それぞれの特定の状況で使用すべき添加剤の最適量を定める範囲内がよい。

【0026】添加剤を触媒組成物中に組み込むやり方は、現在は本発明の方法には重要ではないと考えられる。添加剤は、水素化金属成分の組込みの前、後または同時に、触媒組成物中に組み込むことができる。

【0027】例えば、担体に水素化金属成分を添加する前に添加することによって、水素化金属成分より前に添加剤を触媒組成物中に組み込むことができる。これは、成形される前に、添加剤を担体物質と混合することによって、または成形した担体物質を添加剤で含浸することによって行うことができる。

【0028】添加剤を、水素化金属成分と同時に触媒組成物中に組み込むことがまた可能である。これは、例えば、添加剤および水素化金属成分を、成形前の担体物質と混合することによって行うことができる。しかしながら、水素化金属成分と同時に添加剤を触媒組成物中に組み込む好ましい方法は、担体を、水素化金属成分および添加剤を含む含浸溶液で含浸し、次いで、少なくとも一部の添加剤が触媒中に保持されるような条件下で乾燥することによる。これは、欧州特許出願公開 601,722 号に記載された方法である。

【0029】添加剤を、水素化金属成分の後に触媒組成物中に組み込むことがまた可能である。これは、例えば、まず、水素化金属成分を、例えば担体物質と混合する、または担体をそれで含浸することによって、触媒組成物中に組込み、任意的にその後、乾燥および/または焼成し、次いで添加剤を、例えば含浸によって組み込むことによって行うことができる。この方法の好ましい実施態様は、国際特許出願公開 W0 96/41,848 号に記載され

た実施態様であり、ここでは、まず、触媒組成物が、水素化金属成分を、例えば担体の含浸により、触媒組成物中に組み込むことによって製造され、その後、触媒は焼成段階に供せられて、水素化金属成分をそれらの酸化物に転化し、次いで、添加剤が含浸によって触媒組成物中に組み込まれる。この実施態様においては、例えば、水素化金属成分を添加剤と共に担体上を含む、慣用の水素化处理触媒を合成することが可能である。この方法で使用する慣用の水素化处理触媒は、新たに製造された水素化处理触媒または再生された使用済の水素化处理触媒であることができる。

【0030】現在では、欧州特許出願公開 0,601,722 号および国際特許出願公開 W0 96/41,848 号に記載された方法により製造された触媒が好ましいと考えられる。

【0031】硫化段階

本発明の方法の最初の段階は、添加剤含有水素化处理触媒を硫化段階に供することである。本明細書においては、硫化する段階(sulphiding step)または硫化段階(sulphidation step)という表示は、触媒中に存在する少なくとも一部の水素化金属成分が、直接にまたは水素での活性化処理後に、硫化物形に転化される任意のプロセス段階を含むことを意味する。適当な硫化プロセスは、従来公知である。イク サイツ(ex situ)での硫化プロセスは、触媒が、炭化水素原料の水素化处理において使用されるべき反応器の外で行われる。そのようなプロセスにおいて、触媒は、硫黄化合物、例えばポリサルファイドまたは元素硫黄と、反応器の外で接触され、必要なら乾燥される。第 2 段階において、この物質は、反応器中で、任意的に原料の存在中で、高められた温度で水素気体で処理されて、触媒を活性化する。すなわち、硫化された状態にされる。

【0032】イン サイツ(in situ)での硫化プロセスは、触媒が、炭化水素原料の水素化处理において使用されるべき反応器中で行われる。ここで、触媒は、反応器中で高められた温度で、硫化剤、例えば硫化水素または、普及された条件下で硫化水素へ分解可能な化合物と混合された水素気体流と接触される。普及された条件下で硫化水素へ分解可能な硫黄化合物を含む炭化水素原料と合せた水素気体流を使用することがまた可能である。後者の場合、添加された硫化剤を含む炭化水素原料(いわゆる、スパイクされた原料(spiked feed))を使用することが可能であるが、いかなる硫化剤も添加しない硫黄含有炭化水素原料を使用することがまた可能である。というのは、原料中に存在する硫黄成分は、触媒の存在中で硫化水素に転化されるからである。炭化水素原料は、本発明の方法においてウルトラディーブ HDS に供せられるべき原料であることができるが、またウルトラディーブ HDS に供せられるべき原料で後に置き換えられる、別の原料であることができる。種々の硫化の技術の組み合わせをまた適用できる。本発明においては、触

10

20

30

40

50

媒を、任意的にスパイクされた炭化水素原料と接触することによって硫化することが、現在は好ましい。

【0033】原料

本発明の方法において使用するのに適当な供給原料は、95%が、ASTM D-2887に従って測定した沸点450℃以下、好ましくは420℃以下、より好ましくは400℃以下を有する。すなわち、供給原料の95体積%が、450℃以下、好ましくは420℃以下、より好ましくは400℃以下の温度で沸騰する。一般に、供給原料の最初の沸点は100℃より上、好ましくは180℃より上である。原料は、500ppm未

満の硫黄、好ましくは150～500ppmの硫黄を含む。
【0034】本発明の方法において使用されるべき供給原料は、0.1重量%以上の硫黄、好ましくは0.2～3.5重量%の硫黄、より好ましくは0.5～2.0重量%の硫黄を含む出発炭化水素供給原料の水素化脱硫によって製造することができる。出発供給原料は一般に、95%が、ASTM D-2887に従って測定した沸点450℃以下、好ましくは420℃以下、より好ましくは400℃以下を有する。一般に、供給原料の最初の沸点は100℃より上、好ましくは180℃より上である。供給原料は一般に、20～1200ppm、好ましくは30～800ppm、より好ましくは70～600ppmの窒素を含む。供給原料の金属含量は、好ましくは5ppm未満、より好ましくは1ppm未満(Ni+V)である。適当な出発供給原料の例は、1以上の直留軽油、軽い、触媒的にクラッキングされた軽油および軽い熱的にクラッキングされた軽油を含む供給原料である。

【0035】上記した出発炭化水素供給原料は水素化脱硫されて、その硫黄含量を500ppmより下の値に減らされる。この水素化脱硫プロセスは、アルミナを含む担体上に第VIB族金属成分、第VIII族金属成分および任意的にリンを含む慣用の水素化脱硫触媒を使用して行うことができる。適当な水素化脱硫触媒は、市販されていて入手可能であり、例えば、アクゾ ノーベル(Akzo Nobel)のKF 756およびKF 901を包含する。より多い硫黄を含む出発供給原料から、2段階法、例えば欧州特許出願公開第0,464,931号、第0,523,679号または第870,807号に記載された方法によって、本発明の方法のための供給原料を得ることがまた可能である。

【0036】さらに、上記した出発供給原料から、添加剤に基づく触媒を使用することによって、本発明の方法のための供給原料を得ることがまた可能である。本発明はまた、このように、0.1重量%より上の硫黄含量を有する出発供給原料を、200ppm以下の硫黄含量を有する生成物へと転化するための2段階方法に関し、この方法は、担体上に第VIB族金属成分、第VIII族金属成分および有機添加剤を含む第1および第2の触媒の硫化、95%が450℃以下の沸点を有しかつ0.1重量%以上の硫黄含量を有する供給原料を高められた温度および圧力の条件下で第1の硫化された触媒と接触させて500ppm未満の硫黄含量を有する生成物を生じること、ならびに、第1の触

媒からの流出物を、任意的に分画または中間の相分離後、任意的に、形成されたH₂SおよびNH₃の除去を含んで、高められた温度および圧力の条件下で第2の硫化された触媒と接触させて200 ppm未満の硫黄含量を有する生成物を生じることを含む。

【0037】この方法において、硫化前に有機添加剤を含む第1および第2の触媒は、同じまたは異なることができる。この時点で、第1の触媒が第VIB族金属成分としてモリブデンを、第VIII族金属成分としてコバルトおよび/またはニッケルを含み、第2の触媒が、第VIB族金属成分としてモリブデンを、第VIII族金属成分としてニッケルを含むのが好ましいと考えられる。2段階法は、所望されるように、1つの反応器または2つの反応器で行うことができる。

【0038】プロセス条件

本発明の方法は、高められた温度および圧力で行われる。温度は一般に200～450℃、好ましくは280～430℃である。反応器入口の水素分圧は一般に5～200バール、好ましくは10～100バール、より好ましくは10～50バールである。液時空間速度は好ましくは0.1～10体積/体積・時間、より好ましくは0.5～4体積/体積・時間である。H₂/オイル比は一般に50～2000Nl/lの範囲、好ましくは80～1000 Nl/lの範囲である。

【0039】プロセス条件は、全液体流出物の硫黄含量が200ppm未満、好ましくは100ppm未満、より好ましくは50ppm未満であるように選ばれる。正確なプロセス条件は、とりわけ、供給原料の性質、水素化脱硫の所望の程度および触媒の性質に依存する。一般に、より高い温度、より高い水素分圧およびより低い空間速度が、最終生成物の硫黄含量を減少させる。生成物中の所望の硫黄含量を得るための適当なプロセス条件の選択は、水素化加工の分野の当業者の範囲内がよい。

【0040】

【実施例】実施例1：ウルトラディーブHDSにおけるニッケル-モリブデン触媒

【0041】添加剤含有触媒の製造

ガンマアルミナ担体の押出物を、モリブデン化合物、ニッケル化合物、リン酸およびジエチレングリコールを含む含浸溶液で、細孔体積飽和になるまで含浸した後、含浸した担体を140℃の温度で16時間乾燥した。最終触媒は、三酸化物として計算して20重量%のモリブデン、酸化物として計算して5重量%のニッケルおよびP₂O₅として計算して5重量%のリンを含んでいた。すべて重量パーセントは、添加剤を含まない乾燥触媒ベースに対して計算している。DEGと、NiおよびMoの合計とのモル比は0.4である。

【0042】比較の触媒の製造

DEG不在で含浸を行い、かつ含浸した触媒を420℃で1時間の焼成段階に供した以外は上記したやり方で触媒を製造した。触媒は、DEGが不在なこと以外は上記した触媒

と同じ組成を有していた。2つの触媒を、逆流管状反応器中で一方ずつ試験した。各反応器管は、70mlのカーボランダム粒子と均質に混合した75mlの触媒を含んでいた。ジメチルジサルファイドを全S含量2.5重量%まで溶解してあるSRLGOを用いて、触媒を硫化した。適用し *

* た原料は、以下の特性を有するディーゼル供給原料であった。

【0043】

【表1】

窒素 (ASTM D-4629) (ppm 重量)	28
硫黄 (ASTM D-4294) (ppm 重量)	219
密度 15℃ (g/ml)	0.8490
蒸留 (℃)	ASTM D-2887*
IBP	161
5 体積%	203
10 体積%	222
30 体積%	265
50 体積%	292
70 体積%	320
90 体積%	360
95 体積%	378
FBP	423

【0044】5つの試験条件下で触媒を試験した。条件1および3は同じである。条件4および5は、適用した圧力に関して条件1と異なる。条件2は、原料を、1重量%のS（ジメチルジサルファイドとして加えた）および100ppmのN（t-ブチルアミンとして加えた）でスパイクしたことにおいて、最初の試験条件と異なる。これは、市販のユニットより下の中途の条件をシミュレート※

※ するために行い、市販のユニットでは、触媒と接触している原料は、ユニットの最初の部分で生じたアンモニアおよび硫化水素を含む。反応を、323℃、H₂/オイル比300Nl/lおよびLHSV 2.0時間⁻¹で行った。反応時間および圧力を以下の表に示す。

【0045】

【表2】

条件	原料	圧力 (バール)	時間 (時間)
1	F1	30	48
2	F1+S+N	30	24
3	F1	30	24
4	F1	60	24
5	F1	15	48

【0046】異なるランからの生成物を分析した。その結果を以下に与える。

★【0047】

★【表3】

得られた生成物の硫黄分析

条件	本発明の触媒によって製造された生成物中のS ppm	比較の触媒によって製造された生成物中のS ppm
1	20	48
2	79	102
3	12	35
4	<5	<5
5	37	72

【0048】本発明の触媒は、かなり改善された硫黄除去率を示すと思われる。

【0049】

【表4】

得られた生成物の窒素分析

条件	本発明の触媒によって製造された生成物中のN ppm	比較の触媒によって製造された生成物中のN ppm
1	<5	8
2	<5	5
3	<5	<5
4	<5	<5
5	15	20

【0050】本発明の触媒は、改善された窒素除去率を示すと思われる。 * 【0051】
*10 【表5】

全液体生成物の全芳香族分析

条件	本発明の触媒によって製造された生成物中の芳香族化合物 重量%	比較の触媒によって製造された生成物中の芳香族化合物 重量%
1	35.7	36.7
2	36.0	36.5
3	35.5	36.5
4	28.7	32.9
5	37.1	37.3

【0052】本発明の触媒は、すべての条件下で改善された芳香族化合物除去率を示すと思われる。 ※ 【0053】
※20 【表6】

全液体生成物の多核芳香族化合物(PNA)分析

条件	本発明の触媒によって製造された生成物中の PNA 重量%	比較の触媒によって製造された生成物中の PNA 重量%
1	4.5	4.8
2	4.9	4.9
3	4.4	4.6
4	1.6	2.2
5	8.3	8.4

【0054】本発明の触媒は、改善された多核芳香族化合物除去率を示すと思われる。

【0055】実施例2：ウルトラディープHDSにおけるコバルト-モリブデン触媒

触媒がニッケルの代わりにコバルトを含むこと以外は実施例1の触媒に匹敵する1組の比較触媒を製造し、試験★

★した。本発明の触媒についてと比較の触媒について両方の、実施例1のニッケル含有触媒の結果が、この実施例の匹敵するコバルト含有触媒の結果より良かったにもかかわらず、この比較においてもまた、硫化前に添加剤を含んでいた本発明の触媒は、比較触媒より良い結果を示した。

フロントページの続き

(72)発明者 フランシスカス ウィルヘルムス ファン
ハウテルト

オランダ国, 1022 エービー アムステル
ダム, ニューウェンダメルカデ 1ー

3

(72)発明者 ヨハネス ウィルヘルムス マリア ソン
ネマンス

オランダ国, 3818 エルイー アメルスフ
ールト, スタションスブレイン 4